

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-198380

(43)公開日 平成5年(1993)8月6日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 5 B 33/26

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 6917-4H

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平4-6823

(22)出願日

平成4年(1992)1月17日

(71)出願人 000005016

バイオニア株式会社

東京都目黒区目黒1丁目4番1号

(72)発明者 並木 徹

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号バイ

オニア株式会社総合研究所内

(72)発明者 佐藤 均

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号バイ

オニア株式会社総合研究所内

(72)発明者 永山 健一

埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号バイ

オニア株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 藤村 元彦

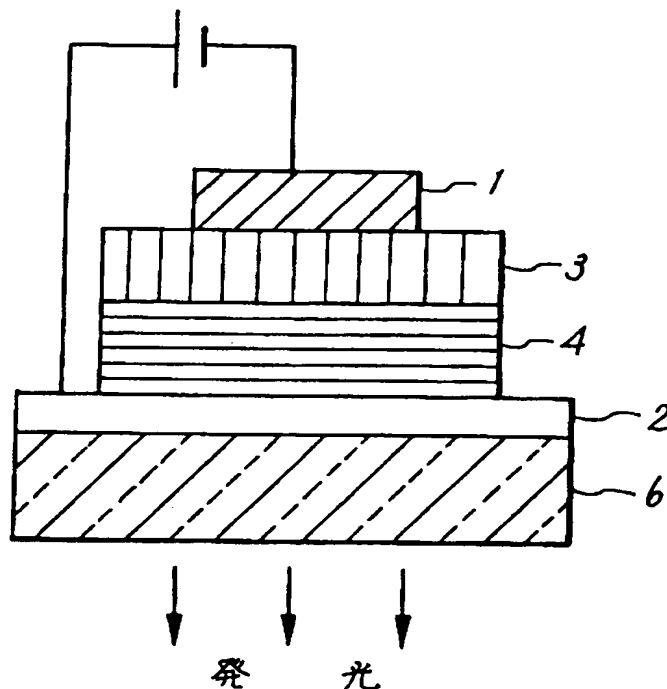
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【目的】 発光効率及び輝度が高くかつ環境安定性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子(EL素子)を提供する。

【構成】 基板上に順に積層された、陽極と、有機正孔輸送層と、有機発光層と、インジウム及びリチウムからなりかつ発光層との界面に接する合金領域を有する陰極とからなる有機EL素子において、陰極と有機層(発光層又は電子輸送層)との界面からの所定膜厚(0Å以上10000Å以下)の合金領域内に含まれるLiの濃度を0.01wt%以上0.1wt%以下という微小な量に制御する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に順に積層された、陽極と、有機化合物からなる正孔輸送層と、有機化合物からなる発光層と、陰極とからなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記陰極はインジウム及びリチウムからなりかつ前記発光層及び前記陰極の界面に接する合金領域を有し、前記合金領域は前記インジウムの100重量部に対して前記リチウムの濃度を0.01重量部以上0.1重量部以下の重量比で含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記合金領域は、前記発光層及び前記陰極の界面から0Å以上10000Å以下の厚さ範囲に存在することを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と称する）に関する。

【0002】

【背景技術】 有機EL素子として、図1に示すように、陰極である金属電極1と陽極である透明電極2との間に有機化合物からなり互いに積層された発光層としての有機蛍光体薄膜3と有機正孔輸送層4とが配された2層構造のものがある。ここで、有機正孔輸送層4は陽極から正孔を注入され易くする機能と電子をブロックする機能とを有している。透明電極2の外側にはガラス基板6が配されており、金属電極1から注入された電子と透明電極2から注入された正孔との再結合によって励起子が生じ、この励起子が放射失活する過程で光を放ち、この光が透明電極2及びガラス基板6を介して外部に放出される。

【0003】 ところで、従来の有機EL素子においては、電子注入に有効な材料なので陰極の金属電極1として3エレクトロンボルト以下の仕事関数の低い金属材料（低仕事関数金属という）を用いることが望ましい。しかし、この低仕事関数金属の陰極はその成膜の容易性、安定性等に問題があるので、3エレクトロンボルトを超える高い仕事関数を有する金属材料（高仕事関数金属という）が、現状としてアルミニウム、マグネシウムやマグネシウムインジウム合金、マグネシウムアルミニウム合金、マグネシウム銀合金等の単独材料または共蒸着された合金材料が、陰極に用いられている（特開昭第63-295695号公報参照）。

【0004】 しかしながら、従来の合金陰極を有する有機EL素子においては、その環境安定性及び成膜性も十分とはいえず、例えば、アルミニウムマグネシウム合金からなる陰極を有する有機EL素子においては、特に発光する発光エリア（1ドット：2×2mm）内に非発光部（以下、黒点という）が発生し時間と共に成長するという問題がある。また、従来の合金陰極の材料によっては、

低駆動電圧で輝度を高くすることは難しく、高発光効率で高輝度な有機EL素子が得られていない。

【0005】

【発明の目的】 本発明の目的は、発光効率及び輝度が高くかつ環境安定性の高い有機EL素子を提供することである。

【0006】

【発明の構成】 本発明の有機EL素子は、基板上に順に積層された、陽極と、有機化合物からなる正孔輸送層と、有機化合物からなる発光層と、陰極とからなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記陰極はインジウム（In）及びリチウム（Li）からなりかつ前記発光層及び前記陰極の界面に接する合金領域を有し、前記合金領域は前記インジウムの100重量部に対して前記リチウムの濃度を0.01重量部以上0.1重量部以下の重量比で含むことを特徴とする。

【0007】

【発明の作用】 本発明によれば、環境安定性の高い高輝度で低電圧駆動の有機EL素子が得られる。

【0008】

【実施例】 以下、本発明の実施例を図面を参照しつつ詳細に説明する。図2に示すように本実施例による有機EL素子は、In-Li合金領域Aを有する陰極電極1と、インジウムスズ酸化物（ITO）からなる陽極透明電極2と、これらの間に互いに積層された例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq<sub>3</sub>）からなる有機蛍光体薄膜3及び例えばN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（3メチルフェニル）-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン（TPD）からなる有機正孔輸送層4と、をガラス基板6上に積層して構成される。特に、陰極1のIn-Li合金領域Aは発光層3及び陰極1の界面に接するように形成されている。このように、本実施例によるEL素子は陰極合金領域材料としてIn-Li合金を用いている。

【0009】 陰極1のIn-Li合金領域A中のLi濃度に関して、陰極膜と有機層との界面から陰極膜の厚さ0Å以上10000Å以下の合金領域A範囲内に含まれるLiの濃度を0.01wt%以上0.1wt%以下という非常に微量に制御する。なお、Liの濃度をこの合金領域A内に収めるためには、共蒸着法ではなく、あらかじめ適当な組成比でAl-Liの合金母材を作っておき、これを一源の抵抗加熱蒸着あるいは電子ビーム法にて形成することが望ましい。

【0010】 この実施例によれば、高輝度高効率な発生特性が得られ、特に黒点の発生成長を著しく抑制する高い環境安定性及び良好な成膜性が得られ、素子作成の安定性が増し（即ち、ばらつきの少ない安定した素子が得られる）、連続発光試験による輝度の減衰率が小さくなる、等の利点を生じる。更に、合金陰極膜の作製をInとLiを別々の蒸発源から同時に飛ばす共蒸着ではな

く、あらかじめ適当な組成比でIn-Li合金母材を作っておき、これを蒸着材料とすれば、膜作製時の制御が容易になり、安定した素子を供給し易い、材料の保管、蒸着ポートへの供給が容易になるという利点もある。また、In-Li陰極膜中のLi濃度について、膜厚方向への濃度勾配をつけることが容易にできる。例えば、Li濃度を陰極膜と有機EL層との界面へ向けて漸次高くする又は低くすることができる。これによって一つの蒸着源からIn-Li陰極膜の作成-保護膜の作成を連続して行なうことも可能となる。

【0011】具体的に図1に示す2層構造のEL素子を製造した。なお、In-Li合金領域電極1を9000Å(即ち、In-Li合金領域のみからなる陰極電極1)、Alq<sub>3</sub>

薄膜3を550Å、及びTPD層4を700Åの膜厚にてそれぞれ積層した。表1に、この時のIn-Li陰極膜中のLi濃度を0.025wt%、0.032wt%、0.067wt%、及び0.12wt%にした時並びに純In陰極にした時の300cd/m<sup>2</sup>発生時の効率を示す。

【0012】図3に、かかるEL素子における合金領域のLi濃度0wt%(純Al)、0.004wt%、0.008wt%、0.017wt%、0.025wt%、0.032wt%、0.067wt%、及び0.12wt%に対応する300cd/m<sup>2</sup>発光時の発光効率をプロットしたグラフを示す。

【0013】

【表1】

Li濃度 (wt%)	300cd/m <sup>2</sup> 発光時の発光効率 (lm/W)
0.025	2.2
0.032	2.1
0.067	2.1
0.12	0.79
0 (純In)	0.86

表1及び図3から明らかなように、Li濃度が0.01wt%以上0.1wt%以下の時に最大の発光効率を得られると共に、この範囲内で陰極を形成すればEL素子の特性上非常にばらつきの小さい安定した素子を得られることがわかる。

【0014】図4において、かかるEL素子のIn-Li陰極のLi濃度を0.01wt%以上0.1wt%以下の範囲、0.008wt%、0.12wt%にした時及び純In陰極の時の輝度(cd/m<sup>2</sup>)に対する発光効率(lm/W)をグラフに示す。図から明らかなように、これら実施例の電極の合金領域内のLi濃度が0.01wt%以上0.1wt%以下の範囲内である有機EL素子においては、高い発光効率を得られた。

【0015】更に図5において、本実施例の連続発光試験による輝度減衰率を調べた結果を、EL素子のIn-Li陰極のLi濃度を0.017wt%、0.025wt%、及び0.10wt%にした時における、それぞれの輝度の経時変化により劣化する割合(輝度割合)をグラフとして示す。図から明らかなように、これら実施例の電極の合金領域内のLi濃度が0.01wt%以上0.1wt%以下の範囲内にある有機EL素子においては、経時変化による輝度劣化が少なく長寿命化されたことがわかる。

【0016】更に、図6及び7において本実施例の環境安定性及び成膜性をEL素子の発光エリア観察試験により調べた結果を示す。図6(a)に、本実施例のEL素子の作製直後の発光部(ドット内)の状態の拡大写真を示す。図6(b)に、本実施例のEL素子の700時間後の発光部の状態の拡大写真を示す。また、図7に、比較用としてMg-Al合金陰極からなるEL素子を作製し

た作製直後(図7(a))及び600時間後(図7

(b))の発光ドット内の状態を撮影した拡大写真を示す。いずれのEL素子も真空デシケータ保存された状態で観察、撮影された。

【0017】この図6及び7から明らかなように、陰極材料にMg-Alを用いた素子は時間の経過と共に、黒点が拡大成長しているのに対し、陰極材料にIn-Liを用いた本実施例は全く黒点の発生が見られない。図8の他の実施例に示すように、陰極1上に保護電極17が積層することも好ましい。保護電極17はアルミニウムまたはマグネシウムから形成されることが好ましい。保護電極17の存在によって、陰極1を安定化せしめるのに加えて、陰極及び保護電極全体のシート抵抗を減少させる効果がある。

【0018】また、製造中の有機EL素子を保存するために、素子の周囲を密閉してアルゴン、窒素等の不活性ガスを封止して行うか、または、大気をともに封止する場合は素子の近傍に素子から遮断して五酸化二リンを存在させて封入すると好ましい。なお、上記した本発明の実施例においては、2層構造の有機EL素子について説明したが、本発明はこれに限らない。本発明は、有機層として有機蛍光体薄膜及び有機正孔輸送層の他に、合金陰極から電子を注入させ易くするために有機蛍光体薄膜及び陰極間に有機電子輸送層を備えた3層構造のものにも適用することができる。

【0019】

【発明の効果】以上の如く、本発明によれば、基板上に順に積層された、陽極と、有機正孔輸送層と、有機発光

層と、インジウム及びリチウムからなりかつ発光層との界面に接する合金領域を有する陰極とからなる有機EL素子において、陰極と有機層（発光層又は電子輸送層）との界面からの所定膜厚（0 Å以上10000 Å以下）の合金領域内に含まれるLiの濃度を0.01wt%以上0.1wt%以下という微小な量に制御するので、発光効率を高くすることができ、環境安定性の高い高輝度で低電圧駆動の有機EL素子を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機EL素子を示す構造図である。

【図2】本発明による実施例の有機EL素子を示す構造図である。

【図3】実施例の合金領域のLi濃度に対する発光効率特性を示すグラフである。

【図4】実施例の輝度に対する発光効率特性を示すグラフである。

【図5】実施例のEL素子の輝度の経時変化を示すグラ

フである。

【図6】実施例のEL素子の作製直後（図6（a））及び700時間後（図6（b））の発光部（ドット内）の拡大平面写真を示す図である。

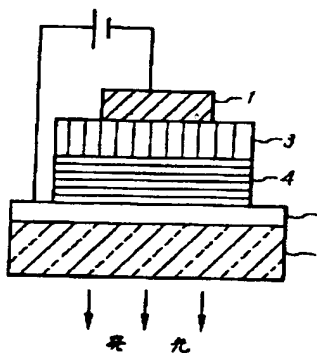
【図7】比較例のEL素子の作製直後（図7（a））及び600時間後（図7（b））の発光部（ドット内）の拡大平面写真を示す図である。

【図8】本発明による他の実施例の有機EL素子を示す構造図である。

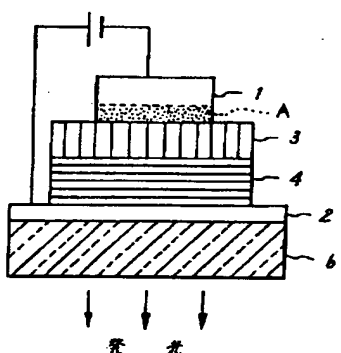
【主要部分の符号の説明】

- 1 合金陰極
- 2 透明電極
- 3 有機蛍光体薄膜
- 4 有機正孔輸送層
- 6 ガラス基板
- 17 保護電極
- A 合金領域

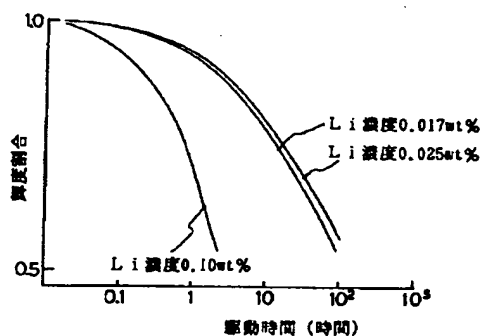
【図1】



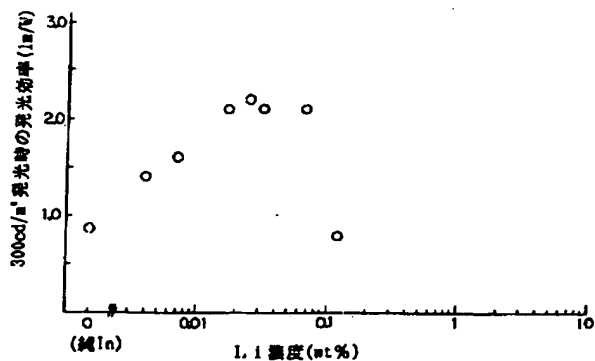
【図2】



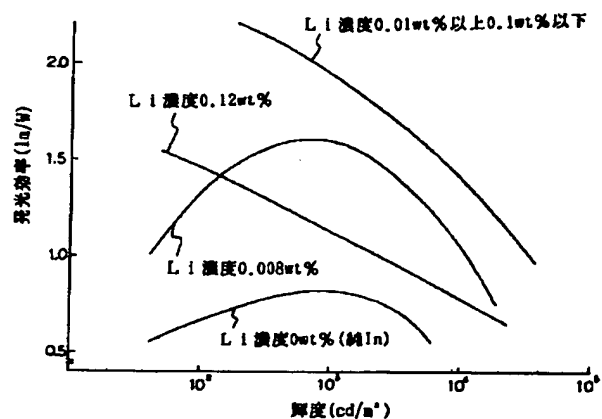
【図5】



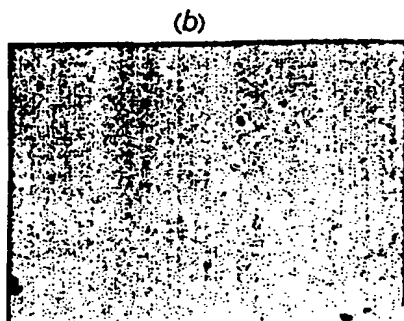
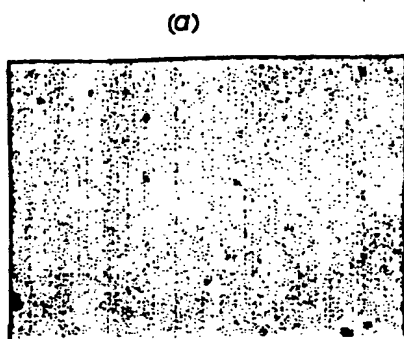
【図3】



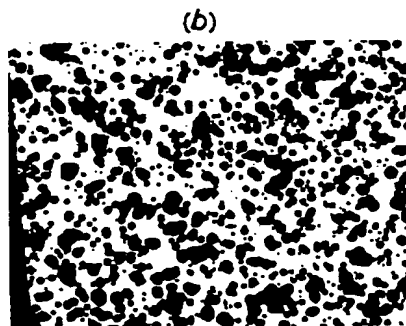
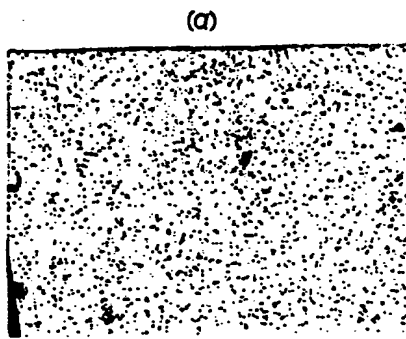
【図4】



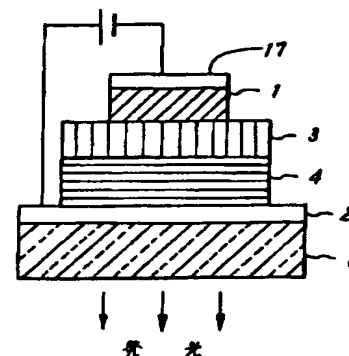
【図6】



【図7】



【図8】



## 【手続補正書】

【提出日】平成4年10月5日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に順に積層された、陽極と、有機化合物からなる正孔輸送層と、有機化合物からなる発光層と、陰極とからなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記陰極はインジウム及びリチウムからなりかつ前記発光層及び前記陰極の界面に接する合金領域を有し、前記合金領域は前記インジウムの100重量部に対して前記リチウムの濃度を0.005重量部以上0.11重量部以下の重量比で含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記合金領域は、前記発光層及び前記陰極の界面から0Åを越え10000Å以下の厚さ範囲に存在することを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【発明の構成】本発明の有機EL素子は、基板上に順に積層された、陽極と、有機化合物からなる正孔輸送層と、有機化合物からなる発光層と、陰極とからなる有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記陰極はインジウム(In)及びリチウム(Li)からなりかつ前記発光層及び前記陰極の界面に接する合金領域を有し、前記合金領域は前記インジウムの100重量部に対して前記リチウムの濃度を0.005～0.11重量部好ましくは0.01重量部以上0.1重量部以下の重量比で含むことを特徴とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】陰極1のIn-Li合金領域A中のLi濃度に関して、陰極膜と有機層との界面から陰極膜の厚さ0Åを越え10000Å以下の合金領域A範囲内に含まれるLi

i の濃度を0.005wt%以上0.11wt%以下という非常に微小な量に制御する。なお、Li の濃度をこの合金領域A内に収めるためには、共蒸着法ではなく、あらかじめ適当な組成比でAl-Li の合金母材を作っておき、これを一源の抵抗加熱蒸着あるいは電子ビーム法にて形成することが望ましい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0013  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】  
 【0013】  
 【表1】

Li 濃度 (wt %)	300cd/m <sup>2</sup> 発光時の発光効率 (lm/W)
0.025	2.2
0.032	2.1
0.067	2.1
0.12	0.79
0 (純Al)	0.86

表1及び図3から明らかなように、輝度300cd/m<sup>2</sup>時の発光効率が1.5(lm/W)以上と高い効率が得られるのは、Li濃度が0.005~0.11wt%好ましくは0.01wt%以上0.1wt%以下の範囲であって、その中で最大の発光効率が得られると共に、この範囲内で陰極を形成すればEL素子の特性上非常にばらつきの小さい安定した素子が得られることがわかる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0019  
 【補正方法】変更  
 【補正内容】

【0019】

【発明の効果】以上の如く、本発明によれば、基板上に順に積層された、陽極と、有機正孔輸送層と、有機発光層と、インジウム及びリチウムからなりかつ発光層との界面に接する合金領域を有する陰極とからなる有機EL素子において、陰極と有機層（発光層又は電子輸送層）との界面からの所定膜厚（0Åを越え10000Å以下）の合金領域内に含まれるLiの濃度を0.005wt%以上0.11wt%以下という微小な量に制御するので、発光効率を高くすることができ、環境安定性の高い高輝度で低電圧駆動の有機EL素子が得られる。

フロントページの続き

(72) 発明者 渡辺 輝一  
 埼玉県鶴ヶ島市富士見6丁目1番1号パイ  
 オニア株式会社総合研究所内